

Japanese Patent Laid-open No. HEI 9-59325 A

Publication date : March 4, 1997

Applicant : Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.

Title : Rubber reinforced vinyl resin

5

[Claim 1] A rubber-reinforced vinyl resin obtained by polymerizing 95 to 20 wt% of a vinyl monomer in the presence of 5 to 80 wt% of a rubbery copolymer (A), which is obtained by polymerizing a monomer containing

10 ethylene/ $\alpha$ -olefin with 3 to 20 carbon atoms/non-conjugated diene in a ratio of 5 to 95:95 to 5:0 to 30 (wt%) using a metallocene catalyst, wherein a graft ratio is 5 to 200% and an intrinsic viscosity  $[\eta]$  of a methylethyl ketone soluble component is 0.1 to 1.0 dl/g.

15 [Claim 2] The rubber-reinforced vinyl resin according to claim 1, wherein the rubbery copolymer (A) has a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 1.2 to 20, a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of -110 to -40°C, and a melting point (T<sub>m</sub>) of 30 to 100°C.

20

[0019] The molecular weight distribution (Mw/Mn) of the rubbery copolymer (A) to be used in the present invention can be selected within the range of the present invention depending upon the use of the rubber-reinforced vinyl resin.

25 More specifically, when the molecular weight distribution of the rubbery copolymer is not less than 1.2 to less than 3, the graft reaction of a vinyl monomer is likely to occur uniformly, with the result that a high-gloss resin can be obtained. The preferable range of this case is 1.7 to 2.2.

30 In contrast, when the molecular distribution is 3 to 20 (both inclusive), a resin having excellent impact resistance can be obtained. The preferable range of this

case is 3.5 to 10. Such a rubbery copolymer controlled in molecular distribution as mentioned above can be arbitrarily produced by use of a metallocene catalyst.

5 [0028] As the vinyl monomer to be used in the present invention, an aromatic vinyl compound, vinyl cyanide compound, (meth)acrylic ester, unsaturated carboxylic acid, and imide compound of an  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated dicarboxylic acid can be used. Of them, the aromatic vinyl monomer that can  
10 be used include styrene,  $\alpha$ -methyl styrene, methyl styrene, vinyl xylene, monochloro styrene, dichloro styrene, monobromo styrene, dibromo styrene, fluoro styrene, p-tert butyl styrene, ethyl styrene, and vinyl naphthalene; preferably styrene or  $\alpha$ -methylstyrene, and particularly  
15 preferably, styrene.

[0029] Examples of the vinyl cyanide compound include acrylonitrile and methacrylonitrile, and particularly preferably, acrylonitrile.

[0030] Examples of the (meth)acrylic ester include alkyl  
20 esters of acrylic acids such as methyl acrylate, ethyl acrylate, propylene acrylate, butyl acrylate, amyl acrylate, hexyl acrylate, octyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, cyclohexyl acrylate, dodecyl acrylate, octadecyl acrylate, phenyl acrylate, and benzyl acrylate; and alkyl esters of  
25 methacrylic acids such as methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propylene methacrylate, butyl methacrylate, amyl methacrylate, hexyl methacrylate, octyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, dodecyl methacrylate, octadecyl methacrylate, phenyl methacrylate,  
30 and benzyl methacrylate. In particular, methyl methacrylate is preferable.

[0031] Examples of the unsaturated carboxylic acid that

can be used include unsaturated acids such as acrylic acid and methacrylic acid and unsaturated acid anhydrides such as maleic anhydride, itaconic anhydride, and citraconic anhydride.

- 5 [0032] Examples of the imide compound of an  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated dicarboxylic acid include maleimide, N-alkylmaleimides such as N-methylmaleimide, N-butylmaleimide, and N-cyclohexylmaleimide, and N-aromatic maleimides such as N-(p-methylphenyl)maleimide, and N-phenylmaleimide.
- 10 These maleimides can be used after the corresponding  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated dicarboxylic acid is converted into an imide compound or after the corresponding  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated dicarboxylic acid is copolymerized and then converted into an imide compound. Of these, N-cyclohexylmaleimide and N-phenylmaleimide are preferable.
- 15

[0033] These vinyl monomers can preferably be used in the combination of two types or more. Particularly preferable combinations of monomers will be exemplified below:

- 20 (1) styrene-acrylonitrile  
(2) styrene-methyl methacrylate  
(3) styrene-acrylonitrile-methyl methacrylate.

- Heat resistance can be imparted by replacing a part or whole of the styrene with  $\alpha$ -methylstyrene. Flame
- 25 resistance can be imparted by replacing a part or whole of the styrene with a halogenated styrene. Also, when methyl methacrylate is used together with the aforementioned combinations of monomers, the transparency of the resultant rubber-reinforced vinyl resin is improved and exhibit good
- 30 colorability.

[0034] The ratio of the rubbery copolymer (A) to vinyl monomer to be used in the present invention is 5 to 80:95

to 20 wt%, preferably 5 to 60:95 to 40 wt%, and further preferably, 10 to 40:90 to 60 wt%. The case that the ratio of the rubbery copolymer (A) that is used is less than 5 wt% is not preferable since the impact resistance of the resultant resin is low. The case that the ratio of the rubbery copolymer (A) exceeds 80 wt% is not preferable since the surface rigidity of the resultant resin decreases.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59325

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 255/06	MQ F		C 0 8 F 255/06	MQ F

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-210268

(22) 出願日 平成7年(1995)8月18日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 桧垣 圭吾

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 山脇 一公

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 岩井 一樹

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 奥山 尚男 (外4名)

(54) 【発明の名称】 ゴム強化ビニル系樹脂

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性、耐候性、着色性および成形外観に優れたゴム強化ビニル系樹脂を提供する。

【解決手段】 エチレン/炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン/非共役ジエン=5~95/95~5/0~30 (重量%) の混合比からなる単量体をメタロセン系触媒を用いて重合して得られるゴム状共重合体 (A) 5~80重量%の存在下でビニル系単量体95~20重量%を重合して得られ、かつ、グラフト率が5~200%であり、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ が0.1~1.0 dl/gであることを特徴とするゴム強化ビニル系樹脂。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン／炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン／非共役ジエン＝5～95／95～5／0～30（重量％）の混合比からなる単量体をメタロセン系触媒を用いて重合して得られるゴム状共重合体（A）5～80重量％の存在下でビニル系単量体95～20重量％を重合して得られ、かつ、グラフト率が5～200％であり、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ が0.1～1.0dl/gであることを特徴とするゴム強化ビニル系樹脂。

【請求項2】 上記ゴム状共重合体（A）が、1.2～20の分子量分布（ $M_w / M_n$ ）と、-110～-40℃のガラス転移温度（ $T_g$ ）と、30～100℃の融点（ $T_m$ ）を有することを特徴とする請求項1に記載のゴム強化ビニル系樹脂。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐衝撃性、耐候性、着色性および成形外観に優れたゴム強化ビニル系樹脂に関する。

## 【0002】

【従来の技術】主鎖に実質的に不飽和結合を含まないEPM、EPDMをゴム成分とし、これにスチレン、アクリロニトリルなどを共重合して得られるグラフト共重合体（AES樹脂）は、共役ジエン系ゴムを用いたABS樹脂に比べ、紫外線、酸素およびオゾンに対する抵抗性が大きく、格段に耐候性が良いことが知られている。しかし、従来のAES樹脂は成形外観が悪く、また低温特性にも不満足な点がある。そこで、種々の改良がなされてきたが、ゴム成分中に $\alpha$ -オレフィンとしてプロピレンを用いているため、成形外観や低温特性を従来以上に改良することは困難であった。

【0003】一方、耐衝撃性が従来よりも優れたAES樹脂が望まれている。耐衝撃性を高めるには、ゴム成分量を増加させるか硬質樹脂成分（マトリックス成分）の分子量を増加させる方法が考えられる。しかし、ゴム成分量を増加させた場合、剛性や着色性の低下を招くこととなり、硬質樹脂成分の分子量を増加させた場合、加工性や成形外観の低下を招くこととなる。このように、従来は、耐衝撃性と他の物性をバランスよく改良することが困難であった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らはかかる問題に鑑み、鋭意検討した結果、特定の触媒を用いて重合したゴム状共重合体の存在下に特定量のビニル系単量体を重合した特定の物性を有するゴム強化ビニル系樹脂が、耐衝撃性、耐候性、着色性および成形外観に優れることを見出した。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載のゴム強

2

化ビニル系樹脂は、エチレン／炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン／非共役ジエン＝5～95／95～5／0～30（重量％）の混合比からなる単量体をメタロセン系触媒を用いて重合して得られるゴム状共重合体（A）5～80重量％の存在下でビニル系単量体95～20重量％を重合して得られ、かつ、グラフト率が5～200％であり、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ が0.1～1.0dl/gであることを特徴とする。請求項2に記載のゴム強化ビニル系樹脂は、請求項1に記載のゴム強化ビニル系樹脂であって、上記ゴム状共重合体（A）が、1.2～20の分子量分布（ $M_w / M_n$ ）と、-110～-40℃のガラス転移温度（ $T_g$ ）と、50～100℃の融点（ $T_m$ ）を有することを特徴とする。

## 【0006】

【発明の実施の形態】炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン（以下、「 $\alpha$ -オレフィン」という。）としては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセン等が挙げられる。これらの $\alpha$ -オレフィンは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。 $\alpha$ -オレフィンの炭素数は3～20であるが、好ましくは3～16、さらに好ましくは6～12である。炭素数が20を超えると、共重合性が極端に低下するため、樹脂の表面外観を著しく悪化させる。

【0007】エチレン／ $\alpha$ -オレフィンの重量比は、5～95／95～5であり、好ましくは50～90／50～10、さらに好ましくは60～88／40～12、特に好ましくは70～85／30～15である。 $\alpha$ -オレフィンの重量比値が95を超えると耐候性が劣るので好ましくない。また、5未満であるとゴム状共重合体のゴム弾性が充分でないために耐衝撃性が発現しない。不飽和基量はヨウ素価に換算して4～40の範囲が好ましい。

【0008】用いられる非共役ジエンとしては、アルケンノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類が挙げられ、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネンおよびジシクロペンタジエンである。これらの非共役ジエン類は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。ゴム状共重合体（A）中の非共役ジエンの含有量は0～30重量％であり、好ましくは0～15重量％である。非共役ジエンの含有量が30重量％を超えるとゲル化が進み、耐衝撃性、光沢が低下する。

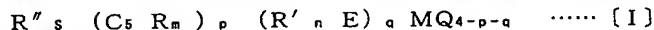
【0009】本発明に用いるゴム状共重合体（A）を製造するための重合反応は、通常、不活性な炭化水素溶媒中で行われる。このような不活性炭化水素溶媒としては、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベ

3

ンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等を用いることができる。これらの炭化水素溶媒は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また、原料モノマーも炭化水素溶媒として利用することができる。

【0010】以下、本発明に用いるゴム状共重合体

(A) を製造する際に使用されるメタロセン系触媒につ\*



式中、Mは周期律表第IVB族金属であり、 $(C_5 R_m)$  はシクロペンタジエニル基、または置換シクロペンタジエニル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~40のアリール基、炭素数7~40のアルカリール基、または炭素数7~40のアラルキル基であるか、あるいは2つの隣接する炭素原子が結合して4~8員の炭素環を作っているものである。Eは非結合電子対を有する原子であり、R'は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~40のアリール基、炭素数7~40のアルカリール基または炭素数7~40のアラルキル基であり、R''は炭素数1~20のアルキレン基、ジアルキルけい素、またはジアルキルゲルマニウムであって2つの配位子を結合する基であり、sは1または0であり、sが1のときmは4、nはEの原子価より2少ない数であり、sが0のときmは5、nはEの原子価より1少ない数であり、 $n \geq 2$ のとき各R'は同一でも異なってもよく、また各R'は結合して環を作っているもよい。Qは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~40のアリール基、炭素数7~40のアルカリール基または炭素数7~40のアラルキル基であり、pおよびqは0~4の整数であり、かつ $0 < p + q \leq 4$ の関係を満たす。

【0012】成分(イ)の具体例としては、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ジメチルシリルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、メチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(4, 5,

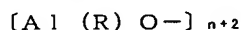
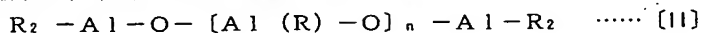
4

\*いて、例を挙げて具体的に説明するが、これらの具体例に限定されるものではない。本発明で用いるメタロセン系触媒としては、下記成分(イ)および成分(ロ)からなる触媒、または下記成分(ハ)および成分(ニ)からなる触媒が挙げられる。

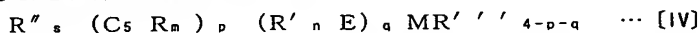
【0011】成分(イ)は、下記の一般式[I]で表される遷移金属化合物である。

6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(3-メチル-1-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、メチレンビス(3-メチル-1-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(第3級ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(3-第3級ブチル-1-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(2, 4-ジメチル-1-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(2, 3, 5-トリメチル-1-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(第3級ブチルアミド)(1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル(第3級ブチルアミド)(2, 3, 4, 5-テトラメチル-1-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、メチレン(第3級ブチルアミド)(2, 3, 4, 5-テトラメチル-1-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(フェノキシ)(1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル(o-フェノキシ)(2, 3, 4, 5-テトラメチル-1-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、メチレン(o-フェノキシ)(2, 3, 4, 5-テトラメチル-1-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジエチルアミド)ジルコニウムジクロリド、ビス(第3級ブチルアミド)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(メチルアミド)ジルコニウムジクロ

リド、ジメチルシリルビス（第3級ブチルアミド）ジルコニウムジクロリド等や、これらの化合物におけるジルコニウムを、チタニウムあるいはハフニウムに置換した化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの遷移金属化合物は、単独または2種以上\*



式中、各Rは同一でも異なってもよく、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～40のアリール基、炭素数7～40のアルカリール基、または炭素数7～40のアラルキル基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基であり、nは2～50、好ましくは4～30の整数である。これらのアルミノキサン化合物は、単独または2種以上を組合せて使用すること※

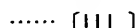


式中、Mは周期律表第4族金属であり、 $(C_5 R_m)$ はシクロペンタジエニル基または置換シクロペンタジエニル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～40のアリール基、炭素数7～40のアルカリール基、または炭素数7～40のアラルキル基であり、あるいは2つの隣接する炭素原子が結合して4～8員の炭素環を作っており、Eは非結合電子対を有する原子であり、R'は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～40のアリール基、炭素数7～40のアルカリール基、または炭素数7～40のアラルキル基であり、R''は炭素数1～20のアルキレン基、ジアルキルけい素、またはジアルキルゲルマニウムであって、2つの配位子を結合する基であり、sは1または0であり、sが1のときmは4、nはEの原子価より2少ない数であり、sが0のときmは5、nはEの原子価より1少ない数であり、 $n \geq 2$ のとき各R'は同一でも異なってもよく、また各R'は結合して環を作っているとしてもよく、R' / 4-p-qは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～40のアリール基、炭素数7～40のアルカリール基、または炭素数7～40のアラルキル基であり、pおよびqは0～3の整数であり、かつ $0 < p + q < 4$ の関係を満たす。

【0015】成分（ハ）の具体例としては、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジエチル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジイソブチル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジフェニル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジ（ビス（トリメチルシリル）メチル）、ジメチルシリルビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジイソブチル、メチレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、ビス（インデニル）ジルコニウムジイ

\*を組合せて使用することができる。

【0013】また、成分（ロ）は下記一般式【II】で表される線状アルミノキサン化合物および／または下記一般式【III】で表される環状アルミノキサン化合物である。



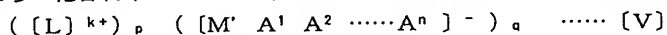
※ができる。前記（イ）成分と（ロ）成分との使用割合は、遷移金属とアルミニウム原子とのモル比で、通常、1：1～1：100000、好ましくは1：5～1：50000の範囲である。

【0014】さらに、成分（ハ）は、下記一般式【IV】で表される遷移金属アルキル化合物である。

ソブチル、ジメチルシリルビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、メチレンビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、ビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル）ジルコニウムジメチル、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス（3-メチル-1-シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（第3級ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス（3-第3級ブチル-1-シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジイソブチル、ジメチルシリルビス（2, 4-ジメチル-1-シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、メチレンビス（2, 4-ジメチル-1-シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（2, 4-ジメチル-1-シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス（2, 3, 5-トリメチル-1-シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジメチル、（フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ジメチルシリル（フルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、（第3級ブチルアミド）（1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ジメチルシリル（第3級ブチルアミド）（2, 3, 4, 5-テトラメチル-1-シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、メチレン（第3級ブチルアミド）（2, 3, 4, 5-テトラメチル-



1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、  
(フェノキシ) (1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルシ  
クロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチル  
シリル (o-フェノキシ) (2, 3, 4, 5-テトラメ  
チル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチ  
ル、メチレン (o-フェノキシ) (2, 3, 4, 5-テ  
トラメチル-1-シクロペンタジエニル) ジルコニウム  
ジメチル、ビス (ジメチルアミド) ジルコニウムジメチ  
ル、ビス (ジエチルアミド) ジルコニウムジメチル、ビ  
ス (ジ第3級ブチルアミド) ジルコニウムジメチル、ジ  
メチルシリルビス (メチルアミド) ジルコニウムジメチ  
ル、ジメチルシリルビス (第3級ブチルアミド) ジルコ  
ニウムジメチル等や、これらの化合物中のジルコニウム\*



式中、 $[L]^{k+}$  はブレンステッド酸またはルイス酸であ  
り、 $M'$  は周期律表第13~15族元素であり、 $A^1 \sim A^n$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~2  
0のアルキル基、炭素数1~30のジアルキルアミノ  
基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~40の  
アリール基、炭素数6~40のアリールオキシ基、炭素  
数7~40のアルカリール基、炭素数7~40のアラル  
キル基、炭素数1~40のハロゲン置換炭化水素基、炭  
素数1~20のアシルオキシ基、または有機メタロイド  
基であり、 $k$  は、 $L$  のイオン価で1~3の整数であり、  
 $p$  は1以上の整数であり、 $q = (k \times p)$  である。

【0017】成分(二)の具体例としては、テトラフェ  
ニルほう酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニルほう  
酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニルほう酸トリ  
- $n$ -ブチルアンモニウム、テトラフェニルほう酸メ  
チル (ジ- $n$ -ブチル) アンモニウム、テトラフェニル  
ほう酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニルほう酸メ  
チルピリジニウム、テトラフェニルほう酸メチル (2-  
シアノピリジニウム)、テトラフェニルほう酸メチル  
(4-シアノピリジニウム)、テトラキス (ペンタフル  
オロフェニル) ほう酸トリメチルアンモニウム、テトラ  
キス (ペンタフルオロフェニル) ほう酸トリエチルアン  
モニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ほう  
酸トリ- $n$ -ブチルアンモニウム、テトラキス (ペンタ  
フルオロフェニル) ほう酸メチル (ジ- $n$ -ブチル) ア  
ンモニウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ほう  
酸ジメチルアニリニウム、テトラキス (ペンタフルオ  
ロフェニル) ほう酸メチルピリジニウム、テトラキス  
(ペンタフルオロフェニル) ほう酸メチル (2-シアノ  
ピリジニウム)、テトラキス (ペンタフルオロフェニル  
フェニル) ほう酸メチル (4-シアノピリジニウム)、  
テトラキス [ビス (3, 5-ジトリフルオロメチル) フ  
ェニル] ほう酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル  
ほう酸フェロセニウム、テトラフェニルほう酸銀、テト  
ラキス (ペンタフルオロフェニル) ほう酸フェロセニウ  
ム等を挙げることができるが、これらに限定されるもの

\*を、チタニウムあるいはハフニウムに置換した化合物が  
挙げられるが、これらに限定されるものではない。これ  
らの遷移金属アルキル化合物は、単独または2種以上  
を組合せて使用することができる。前記遷移金属アルキ  
ル化合物は、予め合成した後に使用してもよいし、また  
前記一般式 [IV] における  $R''$  をハロゲン原子に置換し  
た遷移金属ハライドと、トリメチルアルミニウム、トリ  
エチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリ  
ド、トリイソブチルアルミニウム、メチルリチウム、ブ  
チルリチウム等の有機金属化合物とを反応系内で接触さ  
せることにより形成させてもよい。

【0016】また、成分(二)は、下記一般式 [V] で  
表されるイオン性化合物である。

【0016】また、成分(二)は、下記一般式 [V] で  
表されるイオン性化合物である。  
ではない。これらのイオン性化合物は一種用いてもよ  
く、二種以上を組み合わせ用いても良い。前記 (ハ)  
成分と (二) 成分の使用割合は、モル比で、通常、1 :  
0.5 ~ 1 : 2.0、好ましくは1 : 0.8 ~ 1 : 1.0の  
範囲である。

【0018】本発明のゴム状共重合体 (A) を製造する  
際には、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持  
して用いることができる。担体の種類については特に制  
限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体、およ  
び有機担体のいずれも用いることができる。また担持方  
法についても特に制限はなく、公知の方法を適宜利用し  
てよい。

【0019】ゴム強化ビニル系樹脂の用途に応じて、本  
発明で用いるゴム状共重合体 (A) の分子量分布 ( $M_w$   
/ $M_n$ ) を本発明の範囲内で選択することができる。す  
なわち、ゴム状共重合体の分子量分布が1.2以上3未  
満の場合には、ビニル系単量体のグラフト反応が均一に  
起こりやすく、その結果、高光沢の樹脂を得ることがで  
きる。この場合の好ましい範囲は1.7~2.2であ  
る。それに対し、分子量分布が3以上20以下の場合に  
は耐衝撃性に優れた樹脂が得られる。この場合の好まし  
い範囲は3.5~10である。上記のような分子量分布  
を制御されたゴム状共重合体は、メタロセン系触媒を使  
用することで任意に製造することができる。

【0020】またゴム状共重合体 (A) のガラス転移温  
度 ( $T_g$ ) は-110~-40℃、好ましくは-70~-  
50℃であり、かつ、ゴム状共重合体 (A) の融点  
( $T_m$ ) が30~100℃、好ましくは40~70℃で  
ある場合、耐衝撃性と加工性のバランスに優れたゴム強  
化ビニル系樹脂が得られる。

【0021】本発明のゴム強化ビニル系樹脂の製造方法  
としては、前記ゴム状共重合体 (A) の存在下にビニル  
系単量体をラジカル重合する公知の方法、例えば溶液重  
合法、塊状重合法、更に各種のホモミキサー、ホモジナ  
イザー等の乳化・分散機器を用いてゴム成分を再乳化・  
再分散し、そのゴム成分を使用する乳化重合法、懸濁重

合法が挙げられる。透明性、着色性に優れた樹脂を得るためには溶液重合法、もしくは塊状重合法が好ましい。特に好ましいのは溶液重合法である。

【0022】以下に、例として溶液重合法について詳細に述べる。溶液重合では、溶剤が用いられる。溶剤は、通常のラジカル重合で使用される不活性重合溶剤であり、例えばエチルベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、アセトンなどのケトン類、ジクロルメチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。溶剤の使用量は、(ゴム状共重合体(A)+全単量体)100重量部に対し、好ましくは20~200重量部、さらに好ましくは50~150重量部程度である。

【0023】重合温度は80~140℃、好ましくは85~130℃、さらに好ましくは90~120℃である。重合温度が80℃未満では、重合後半になるとポリマー粘度が高くなり、安定な運転が困難である。また、重合温度が140℃を超えると、熱による開始反応に起因する低分子量成分が増す。

【0024】本発明の重合に際しては、例えばケトンパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、ハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物が重合開始剤として使用される。

【0025】連鎖移動剤としては、例えばメルカプタン類、 $\alpha$ -メチルスチレンジアマーなどを用いることができる。また、フェノール系やリン系の酸化安定剤、ベンゾトリアゾール系やヒンダードアミノ系の光安定剤、ステアリアルアルコールやエチレンビスステアロアמידなどの滑剤などの他の添加剤を混合することができる。

【0026】本発明を溶液重合で行う場合、バッチ重合と連続重合のどちらでも良い。また、反応系が実質的に均一となるような混合状態を保持する実施形態については、特に限定はしないが、通常はリボン型攪拌翼、タービン型攪拌翼、スクリュウ型攪拌翼、錨型攪拌翼等による攪拌混合、あるいは反応系の外部に設けられたポンプ等による循環混合等が使用され、これらの組み合わせも好適である。また、連続重合の場合、第2基目以降の重合器には、管型重合器、押出機型重合器、ニーダー型重合器等を用いることもできる。

【0027】次に、重合反応により得られる反応物から、溶剤、未反応単量体などを脱溶し、共重合体を回収する方法としては、水中へ懸濁分散させてスチームストリップングする方法、共重合体溶液を予熱し、減圧下フラッシングする方法、あるいは直接ベント付き押し出し機で脱溶する方法など、一般的な方法を選ぶことができる。一方、他の重合方法についても常法に従って実施することができる。

【0028】本発明で用いるビニル系単量体としては、

芳香族ビニル、シアン化ビニル、(メタ)アクリル酸エステル、不飽和カルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物等を使用することができる。このうち、使用可能な芳香族ビニル単量体には、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノプロムスチレン、ジプロムスチレン、フルオロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどがあり、好ましくはスチレンまたは $\alpha$ -メチルスチレンであり、特に好ましくはスチレンである。

【0029】シアン化ビニルとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどがあり、特にアクリロニトリルが好ましい。

【0030】(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピレンアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピレンメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。特にメチルメタクリレートが好ましい。

【0031】不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸および無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和酸無水物が使用可能である。

【0032】 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物としては、マレイミド、およびN-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-アルキルマレイミドやN-(p-メチルフェニル)マレイミド、N-フェニルマレイミドなどのN-芳香族マレイミドが挙げられる。上記マレイミドは全て対応する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸をイミド化合物としてから使用しても良いし、対応する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸を共重合した後にイミド化するという方法をとっても良い。このうち好ましいのはN-シクロヘキシルマレイミドおよびN-フェニルマレイミドである。

【0033】これらのビニル系単量体は、2種以上を組み合わせて使用するのが好ましく、特に好ましい単量体の組み合わせの具体例を以下に例示すると、①スチレン-アクリロニトリル、②スチレン-メチルメタクリレート、③スチレン-アクリロニトリル-メチルメタクリレ

11

ートである。上記のスチレンの一部または全部を $\alpha$ -メチルスチレンに置換えることで、耐熱性を付与することができる。またスチレンの一部または全部をハロゲン化スチレンで置換えることで、難燃性を付与することができる。また、上記の単量体の組み合わせでメチルメタクリレートと併用すると、ゴム強化ビニル系樹脂の透明性が向上し、優れた着色性を有する。

【0034】本発明におけるゴム状共重合体(A)/ビニル系単量体の使用比率は5~80/95~20重量%、好ましくは5~60/95~40重量%、さらに好ましくは10~40/90~60重量%である。ゴム状共重合体(A)の使用比率が5重量%未満の場合は、耐衝撃性に劣り、80重量%を超える場合は、樹脂の表面硬度が低下するため好ましくない。

【0035】本発明のゴム強化ビニル系樹脂のグラフト率は、5~200%の範囲であり、好ましくは20~140%、さらに好ましくは30~80%である。グラフト率が5%未満の場合、グラフトしていないために、ゴム相とマトリックス相の界面接着力の低下から耐衝撃性が発現せず、200%を超えると成形加工性が悪化する。

【0036】また、上記のゴム強化ビニル系樹脂は、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ (30℃で測定)は0.1~1.0dl/g、好ましくは0.2~0.7dl/g、さらに好ましくは0.24~0.6dl/gである。固有粘度 $[\eta]$ が0.1dl/g未満の場合は耐衝撃性が不十分となり、1.0dl/gを超える場合は流動性の低下により成形加工性が悪化する。

【0037】本発明のゴム強化ビニル系樹脂は目的に応じて下記の他の熱可塑性樹脂とブレンドし、ゴム強化ビニル系樹脂組成物とすることが可能である。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、BR、NBR、SBR、S-B-Sブロック共重合体、水添S-B-S、ポリスチレン、HIP S、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、N-シクロヘキシルマレイミド共重合体スチレン系樹脂、MBS樹脂、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、S-I-Sブロック共重合体、ポリイミド、PPS、ポリエーテルエーテルケトン、フッ化ビニリデン重合体、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、PPE樹脂等を例示できる。また、これらのブレンド比率は、本発明のゴム強化ビニル系樹脂/他の熱可塑性樹脂=1~99/99~1(重量%)である。

【0038】ゴム強化ビニル系樹脂組成物中のゴム状共重合体(A)の含有量(以下、ゴム含有量という)は、目的に応じて任意に選ぶことができるが、樹脂の耐衝撃

12

性、成形性や透明性を満足するために、その範囲は5~70重量%、好ましくは10~65重量%である。ゴム含有量が5重量%未満では耐衝撃性の不十分な樹脂しか得られず、また70重量%を超えると表面硬度が低下するため好ましくない。

【0039】本発明のゴム強化ビニル系樹脂および組成物の全光線透過率は、好ましくは30%以上、さらに好ましくは40%以上である。全光線透過率が30%以上の場合、着色性が向上し、優れた成形外観の成形体を得ることができる。

【0040】ゴム強化ビニル系樹脂組成物を得る方法を具体的に説明すると、重合終了後の反応混合物である溶液-溶液または溶液-ラテックス等の状態のまま両者を混合した後、樹脂組成物の回収操作を行っても良いし、あるいは、樹脂回収操作後の粉体-粉体、粉体-ペレット、ペレット-ペレット等の形態で両者を混合してゴム強化ビニル系樹脂組成物を製造しても良い。前記ゴム強化ビニル系樹脂と他の熱可塑性樹脂との混練り方法としては、各種押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどが使用される。好ましい混練方法は、押出機を用いる方法である。

【0041】なお、本発明のゴム強化ビニル系樹脂およびこれを用いた組成物に対し、ヒンダードフェノール系、リン系および硫黄系などの酸化防止剤や、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、難燃剤、増強剤など通常用いられる添加剤を、添加することができる。

【0042】本発明のゴム強化ビニル系樹脂およびこれを用いた組成物の成形法としては、射出成形圧縮成形、押出成形などがあるが、通常は射出成形法によって成形される。射出成形法の場合は、射出成形機のシリンダー温度を通常180~280℃、好ましくは200~240℃に、金型温度を40~100℃、好ましくは50~80℃の温度条件に設定して成形される。以上に述べたところから明らかなように、本発明は下記のゴム強化ビニル系樹脂を含むものである。

(1) エチレン/炭素数6~20の $\alpha$ -オレフィン/非共役ジエン=5~95/95~5/0~30(重量%)の混合比からなる単量体をメタロセン系触媒を用いて重合して得られるゴム状共重合体(A) 5~80重量%の存在下でビニル系単量体95~20重量%を重合して得られ、かつ、グラフト率が5~200%であり、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ が0.1~1.0dl/gであることを特徴とするゴム強化ビニル系樹脂。

(2) 上記ゴム状共重合体(A)が、1.2以上3未満の分子量分布( $M_w/M_n$ )と、-110~-40℃のガラス転移温度( $T_g$ )と、50~100℃の融点( $T_m$ )を有する上記(1)のゴム強化ビニル系樹脂。

(3) 上記ゴム状共重合体(A)が、3以上20以下の分子量分布( $M_w/M_n$ )と、-110~-40℃の

ガラス転移温度 ( $T_g$ ) と、50～100℃の融点 ( $T_m$ ) を有する上記 (1) のゴム強化ビニル系樹脂。

かくして得られるゴム強化ビニル系樹脂およびこれを用いた組成物は、耐衝撃性、耐候性、着色性、および成形外観に優れているため、これらの特性を活かした種々の用途に広く利用することができる。

#### 【0043】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、これら実施例に制限されるものではない。なお、以下の文中の「部」「%」は全て「重量部」「重量%」を表わしており、各種物性試験は下記の要領に従って測定した。

#### 【0044】 (1) エチレン含量

エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用いて、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン組成比を求め、これとあらかじめ求めておいた赤外分析の結果との関係を示す検量線を作成した。この検量線をもとに各実施例で得られる共重合体の組成を求めた。

#### (2) ガラス転移温度 ( $T_g$ ) および融点 ( $T_m$ )

DSC (示差走査熱量計) 測定法により測定した。

#### (3) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

WATERS社製150C型ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 装置を用い、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンを溶媒として120℃で測定した。

#### 【0045】 (4) グラフト率および固有粘度 [ $\eta$ ] の測定

グラフト重合体の一定量 (x) をアセトン中に投入し、振とう機で2時間振とうし、遊離の共重合体を溶解させる。遠心分離機を用いて、この溶液を23000rpmで30分間遠心分離し、不溶分を得る。次に真空乾燥により、120℃で1時間乾燥し不溶分 (y) を得る。グラフト率を次式より算出した。

グラフト率 (%) =  $\{ (y) - (x) \times \text{グラフト重合体中のゴム分率} \} / \{ (x) \times \text{グラフト重合体中のゴム分率} \} \times 100$

固有粘度 [ $\eta$ ] はメチルエチルケトン (MEK) 可溶分をMEK中30℃で測定した。

#### (5) アイゾット衝撃強度: ASTM D-256

(断面1/4×1/2インチ、ノッチ付き)

(6) 耐候性: カーボンアークを光源とするサンシャインウェザオメーター (スガ試験機株式会社WEL-6X S-DC) で1000時間曝露した後、アイゾット衝撃強度を測定し、保持率を算出した。

#### 試験条件

ブラックパネル温度	63±3℃
槽内湿度	60±5%RH
降雨サイクル	2時間ごとに18分
カーボン交換サイクル	60Hr
アイゾット衝撃強度	ASTM D-256
(断面1/8×1/2インチ)	

(7) ロックウェル硬度 (Rスケール): ASTM D-785

(8) 全光線透過率: ASTM D-1003 (3.2mm厚)

【0046】 (9) 着色性: 熱可塑性樹脂組成物を下記配合量にて配合して、押出機を通して着色ペレットを得た。それをさらに成形して色調評価プレートを得た。また、黒色配合物の着色性については式差計にて明度を測定し、マンセル色数値 (値が大きい程着色性は悪い) で表わした。他の着色配合については、彩度を目視で判定した。

黒色配合	樹脂	100
カーボンブラック		0.5
ステアリン酸Ca		0.3
赤色配合	樹脂	100
ベンガラ		1.0
ステアリン酸Ca		0.5
青色配合	樹脂	100
群青		1.0
ステアリン酸Ca		0.5

判定基準 ◎: 非常に鮮明である。

○: 鮮明である。

△: ○と×のあいだ。

×: 鮮明さが不足。

××: 鮮明さがない。

#### (10) フローマーク

型締め圧力120tonの射出成形機を用い、肉厚2.5mm、縦横の長さ各々150×150mmの平板を成形し (成形温度220℃)、フローマークの発生状況を目視で判定した。

○: 全く発生なし

△: 部分的に発生

×: 全面に発生

#### (11) 表面光沢: ASTM D-523 ( $\theta=45^\circ$ )

【0047】 [ゴム状共重合体No. 1] 十分に窒素置換した内容量20リットルのステンレス製オートクレーブに精製トルエン8リットル、精製トルエン40ミリリットル中に溶解したアルミニウム原子換算で60ミリモルのメチルアルミノキサンを加え、40℃に昇温したのち、エチレン1.5リットル/hr、プロピレン3.5リットル/hrを連続的に供給した。次いで、精製トルエン12ミリリットル中に溶解したジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド12μmolを添加して、重合を開始させた。反応中は温度を40℃に保ち、連続的にエチレン、プロピレンを供給しつつ、20分間反応を行った。その後、メタノールを投入して反応を停止させ、水蒸気蒸留にて反応溶液より926gのポリマーを回収した。

【0048】 [ゴム状共重合体No. 2～4およびNo. 6～8]  $\alpha$ -オレフィン、非共役ジエンの種類、量

を変更した以外はゴム状共重合体No. 1と同様の方法で合成を行った。

【0049】〔ゴム状共重合体No. 5〕エチレン／1-オクテン共重合ゴムENGAGE # 8200 (DOW社製)を用いた。

【0050】〔ゴム状共重合体No. 9〕内容積10リットルの連続重合装置を用いて共重合を行った。窒素ガスで十分に置換された重合容器に、エチルアルミニウムセスキクロライド6.5g/Hr、三塩化オキシバナジウム0.15g/Hr、n-ヘキサン7.2L/Hr、ブテン-1 615g/Hr流量で連続供給し、温度2\*

\*0℃に維持し、水素を3NL/Hrの流量で、かつ圧力を3.0kgG/cm<sup>2</sup>になるようにエチレンを連続供給し、滞留時間1Hrの条件で重合を行った。反応器から抜き出された重合液に、反応を停止させるため少量の水を加え、溶媒を水蒸気蒸留にて系外に追い出した後、仕上工程にて乾燥してゴム状共重合体No. 9を得た。以上のゴム状共重合体No. 1~No. 9の組成および物性を表1に示す。

【0051】

【表1】

ゴム状共重合体No.		1	2	3	4	5*)	6	7	8	9
共 重 合 体 組 成 %	エチレン	76	90	57	69	80	98	4	48	78
	プロピレン	24	-	-	-	-	2	-	-	-
	1-ブテン	-	10	-	-	-	-	-	-	22
	1-ヘキセン	-	-	33	-	-	-	-	-	-
	1-オクテン	-	-	-	-	20	-	-	17	-
	1-デセン	-	-	-	21	-	-	96	-	-
	ジクロロベンタジエン	-	-	10	5	-	-	-	20	-
	5-トリゲン-2-メチル	-	-	-	5	-	-	-	15	-
ガラス転移温度(T <sub>g</sub> )℃		-49	-50	-43	-41	-59	-38	-46	-43	-50
融点(T <sub>m</sub> )℃		41	68	48	なし	67	96	なし	15	64
分子量分布(M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )		1.9	1.9	5.4	4.5	2.0	1.8	1.8	6.0	2.5
触媒系		メタロセン系								チタニウム系

\*) ENGAGE # 8200 (DOW社製)

【0052】〔実施例1〕リボン型攪拌翼を備えた内容積10リットルのステンレス製オートクレーブにゴム状共重合体No. 1を20部、スチレン4部、メチルメタクリレート76部、トルエン100部およびターシャリドデシルメルカプタン0.1部を仕込み、攪拌し、均一溶液にし、昇温し50℃にてt-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート0.5部を添加し、さらに昇温し、95℃に達した後は95℃で一定に制御しながら攪拌回転数200rpmにて重合反応を行わせた。反応開始後6時間目から1時間を要して120℃まで昇温し、さらに2時間反応を行って終了した。100℃まで冷却後2, 2-メチレンビス-4-メチル-6-t-ブチルフェノール0.2部を添加した後、反応混合物をオート

クレーブより抜き出し、水蒸気蒸留により未反応物と溶媒を留去し、細かく粉碎したのち40mmφベント付押出機(220℃、700mmHg真空)にて実質的に揮発分を留去するとともにゴム強化ビニル系樹脂をペレット化した。

【0053】〔実施例2~5〕ベースゴムをNo. 2~5に変更し、共重合させる単量体の種類、比率を変えた以外は、実施例1と同様の方法でゴム強化ビニル系樹脂を得た。

【0054】〔実施例6〕ゴム状共重合体No. 1を100部、シクロヘキサン1000部に溶解させた後、オレイン酸7.0部を加え70℃に保った溶液(a)を調製した。水酸化カリウム1.0部を水300部に溶解さ

17

せ、70℃に保った水溶液(b)を3000rpmでホモミキサーをかけながら、これに溶液(a)を徐々に添加し、乳化溶液を得た。この乳化溶液からシクロヘキサンを除去したラテックス20部、水180部、オレイン酸カリウム10部の混合液にピロリン酸ソーダ0.2部、デキストローズ0.2部、硫酸第1鉄0.004部、クメンヒドロペルオキシド0.4部を加えた。これに、スチレン11部、メチルメタクリレート60部、アクリロニトリル9部とt-ブチルメルカプタン0.3部の混合物を、反応器へ窒素気流下で攪拌して滴下した。滴下時間は2時間で、重合温度は60℃であった。得られた樹脂ラテックスを凝固し、乾燥後ペレット化した。

【0055】〔実施例7～9〕ゴム状共重合体No. 1の使用量、および共重合する単量体の種類、比率を変更した以外は実施例1と同様の方法でゴム強化ビニル系樹脂を得た。さらに、このゴム強化樹脂と他の熱可塑性樹脂とをブレンドし、40mmφペント押出機にて混練りすることにより、ゴム強化ビニル系樹脂組成物を得た。

【0056】〔比較例1～4〕ベースゴムをNo. 6～9に変更した以外は実施例1と同様の方法でゴム強化ビニル系樹脂を得た。

【0057】〔比較例5. 6〕ゴム状共重合体No. 1

18

の使用量および共重合する単量体の種類、比率を変更した以外は実施例1と同様の方法でゴム強化ビニル系樹脂を得た。

【0058】〔比較例7〕リボン型攪拌翼を備えた内容積10リットルのステンレス製オートクレーブにゴム状重合体No. 1を20部、スチレン56部、アクリロニトリル24部、トルエン300部およびターシャリードデシルメルカプタン2.0部を仕込み、攪拌し、均一溶液にし、昇温し50℃にてt-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート1.2部を添加し、さらに昇温し、105℃に達した後は105℃で一定に制御しながら攪拌回転数200rpmにて重合反応を行わせた。反応開始後3時間目から1時間を要して120℃まで昇温し、さらに3時間反応を行って終了した。その後は、実施例1と同様の処理を行った。

【0059】〔比較例8〕オレイン酸カリウムを5部、クメンヒドロペルオキシドを0.2部とし、t-ブチルメルカプタンを0部とした上で、重合温度を50℃、滴下時間を5時間とした以外は、実施例6と同様の方法で、ゴム強化ビニル系樹脂を得た。以上の実施例、比較例の各物性を測定した結果を表2および表3に示す。

【0060】

【表2】

実施例No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリビニル系樹脂配合量(部)		100	100	100	100	100	100	50	80	40
ゴム	ゴム状共重合体No.	1	2	3	4	5	1	1	1	1
	ゴム使用量(部)	20	20	20	20	20	20	40	15	50
単量体成分(部)	ST	4	62	38	14	56	11	40	25	11
	AN	-	18	-	5	24	9	20	-	5
	MMA	76	-	42	61	-	60	-	50	34
構造	グラフト率(%)	52	42	51	56	58	62	48	67	35
造	[ $\eta$ ] MEK 30°C (dl/g)	0.36	0.34	0.34	0.31	0.31	0.41	0.35	0.32	0.39
ポリマー重合体組成	ST-AN共重合体	-	-	-	-	-	-	50	-	-
	ST-MMA共重合体	-	-	-	-	-	-	-	20	-
	CHMI-ST-MMA共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	60
樹脂組成物中のゴム含有量(部)		20	20	20	20	20	20	20	12	20
衝撃強度 Izod Imp. (kg-cm/cm)		21	25	41	39	37	28	40	22	30
耐熱性 衝撃強度保持率(%)		95	94	90	90	93	92	94	97	91
ロッキングウェル硬度(スケール)		102	100	101	103	102	100	103	116	89
全光線透過率(%)		51	21	38	36	14	33	12	47	66
成形外観	着色性 黒色配合	1.2	1.5	1.2	1.3	1.6	1.3	1.7	1.2	1.0
	赤色配合	◎	○	◎	◎	○	○	○	◎	◎
	青色配合	◎	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎
	フローマーク	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	表面光沢(%)	91	89	88	90	88	91	87	89	90

ST: スチレン, AN: アクリロニトリル, MMA: メチルメタクリレート,  
CHMI: N-シクロヘキシルマレイミド

【0061】

【表3】

比較例No.		1	2	3	4	5	6	7	8
ゴ ム	ゴム状共重合体No.	6	7	8	9	1	1	1	1
	ゴム使用量 (部)	20	20	20	20	4	83	20	20
単 体 成 分 (部)	ST	56	56	56	56	27	6	56	11
	AN	24	24	24	24	4	-	24	60
	MMA	-	-	-	-	69	11	-	9
構 造	グラフト率 (%)	4	86	84	53	88	58	98	54
	$[\eta]$ MEK 30°C (dl/g)	0.35	0.36	0.35	0.33	0.44	0.28	0.08	1.12
衝撃強度 Izod Imp. (kg-cm/cm)		6	37	12	20	4	NB	3	32
耐油性 衝撃強度保持率 (%)		81	38	33	92	89	NB	72	88
ロックウェル硬度 (スケール)		109	82	108	106	117	67	97	114
全光線透過率 (%)		11	23	18	14	58	37	21	31
成 形 外 観	着色性 黒色配合	2.4	2.4	2.0	2.5	1.0	1.3	2.0	1.5
	赤 色 配 合	△	△	△	××	○	○	△	△
	青 色 配 合	△	△	△	×	◎	○	△	○
	フ ロ ー マ ー ク	×	×	×	×	( )	△	×	×
	表面光沢 (%)	34	78	45	89	91	66	93	52

ST: スチレン, AN: アクリロニトリル, MMA: メチルメタクリレート,  
NB: 破断せず

## 【0062】

【発明の効果】表2、3に示した本発明のゴム強化ビニル系樹脂に関する実施例、比較例からも明らかなように、本発明のゴム強化ビニル系樹脂およびこれを用いた

組成物は、耐衝撃性、耐候性、着色性、成形外観に優れているため、産業の幅広い分野での大いなる利用が期待できる。



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成14年1月9日(2002. 1. 9)

【公開番号】特開平9-59325

【公開日】平成9年3月4日(1997. 3. 4)

【年通号数】公開特許公報9-594

【出願番号】特願平7-210268

【国際特許分類第7版】

C08F 255/06 MQF

【F1】

C08F 255/06 MQF

【手続補正書】

【提出日】平成13年8月6日(2001. 8. 6)

【手続補正1】

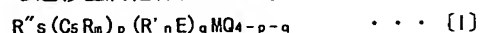
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】成分(I)は、下記の一般式(I)で表される遷移金属化合物である。



式中、Mは周期律表第4族金属であり、(CsR<sub>m</sub>)はシクロペンタジエニル基、または置換シクロペンタジエニル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~40のアリール基、炭素数7~40のアルカリール基、または炭素数7~40のアラルキル基であるか、あるいは2つの隣接する炭素原子が結合して4~8員の炭素環を作っているものである。Eは非結合電子対を有する原子であり、R'は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~40のアリール基、炭素数7~40のアルカリール基または炭素数7~40のアラルキル

基であり、R''は炭素数1~20のアルキレン基、ジアルキルけい素、またはジアルキルゲルマニウムであって2つの配位子を結合する基であり、sは1または0であり、sが1のときmは4、nはEの原子価より2少ない数であり、sが0のときmは5、nはEの原子価より1少ない数であり、n≧2のとき各R'は同一でも異なってもよく、また各R'は結合して環を作っているもよい。Qは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~40のアリール基、炭素数7~40のアルカリール基または炭素数7~40のアラルキル基であり、pおよびqは0~4の整数であり、かつ0<p+q≦4の関係を満たす。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】

【表2】

実施例No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ハロゲン化ビニル系樹脂配合量(部)		100	100	100	100	100	100	50	80	40
ゴ ム	JM状共重合体No.	1	2	3	4	5	1	1	1	1
	ゴム使用量(部)	20	20	20	20	20	20	40	15	50
単 量 体 成 分 (部)	ST	4	62	38	14	56	11	40	35	11
	AN	—	18	—	5	24	9	20	—	5
	MMA	76	—	42	61	—	60	—	50	34
構 造	グラフト率(%)	52	42	51	56	58	62	48	67	35
	[ $\eta$ ]MEK 30℃(dl/g)	0.36	0.34	0.34	0.31	0.31	0.41	0.35	0.32	0.39
ポリ マー 組 成 量 (部)	ST-AN共重合体	—	—	—	—	—	—	50	—	—
	ST-MMA共重合体	—	—	—	—	—	—	—	20	—
	CHMI-ST-MMA共重合体	—	—	—	—	—	—	—	—	60
樹脂組成物中のゴム含有量(部)		20	20	20	20	20	20	20	12	20
衝撃強度 Izod Imp. (kg-cm/cm)		21	25	41	39	37	28	40	22	30
耐熱性 衝撃強度保持率(%)		95	94	90	90	93	92	94	97	91
ロックウェル硬度(スケール)		102	100	101	103	102	100	103	116	89
全光線透過率(%)		51	21	38	36	14	33	12	47	66
成 形 外 観	着色性 黒色配合	1.2	1.5	1.2	1.3	1.6	1.3	1.7	1.2	1.0
	赤 色 配 合	◎	○	◎	◎	○	○	○	◎	◎
	青 色 配 合	◎	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎
	フ ロー マ ー ク	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	表面光沢(%)	91	89	88	90	88	91	87	89	90

ST: スチレン, AN: アクリロニトリル, MMA: メチルメタクリレート,  
CHMI: N-シクロヘキシルマレイミド

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】

【表3】

比較例No.		1	2	3	4	5	6	7	8
ゴ ム	ゴム状共重合体No.	6	7	8	9	1	1	1	1
	ゴム使用量 (部)	20	20	20	20	4	83	20	20
単 量 体 成 分 (部)	ST	56	56	56	56	27	6	56	11
	AN	24	24	24	24	4	—	24	60
	MMA	—	—	—	—	65	11	—	9
構 造	グラフト率 (%)	4	86	84	53	88	58	98	54
	$[\eta]$ MEK 30℃ (dl/g)	0.35	0.36	0.35	0.33	0.44	0.28	0.08	1.12
衝撃強度 Izod Imp. (kg-cm/cm)		6	37	12	20	4	NB	3	32
耐候性・衝撃強度保持率(%)		81	38	33	92	89	NB	72	88
ロックウェル硬度(スケール)		109	82	108	106	117	67	97	114
全光線透過率 (%)		11	23	18	14	58	37	21	31
成 形 外 観	着色性 黒色配合	2.4	2.4	2.0	2.5	1.0	1.3	2.0	1.5
	赤 色 配 合	△	△	△	××	○	○	△	△
	青 色 配 合	△	△	△	×	◎	○	△	○
	フローマーク	×	×	×	×	○	△	×	××
	表面光沢 (%)	34	78	45	89	91	66	93	52

ST : スチレン, AN : アクリロニトリル, MMA:メチルメタクリレート,  
NB:破断せず

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**